

ABSTRACT ATTACHED

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128564

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月10日

| | | | | |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 9 K 11/74 | C P G | 9159-4H | | |
| G 2 1 K 4/00 | B | 8607-2G | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

| | | | |
|----------|--------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平4-301887 | (71)出願人 | 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| (22)出願日 | 平成 4 年(1992)10月14日 | (72)発明者 | 梅本 千之 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富 士写真フイルム株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 柳川 泰男 |

(54)【発明の名称】 ビスマスオキシハライド蛍光体および放射線増感スクリーン

(57)【要約】

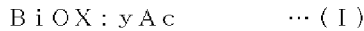
【目的】 X線などの放射線に感度が高く、可視光領域あるいは近紫外領域の発光を示す新規な蛍光体を提供する。

【構成】 $\text{BiOX} : y\text{Ac}$

(ただし、XはF、ClおよびBrからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；AcはEu、Tb、PrおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり；そしてxは $0 < y \leq 0.2$ の範囲の数値である)で表わされるビスマスオキシハライド蛍光体、およびこの蛍光体を用いた放射線増感スクリーン。

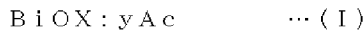
【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式(1)：



(ただし、XはF、ClおよびBrからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；AcはEu、Tb、PrおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり；そしてxは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)で表わされるビスマスオキシハライド蛍光体。

【請求項2】 支持体と、その片面に設けられた蛍光体層とを含む放射線増感スクリーンであって、蛍光体層に含まれる蛍光体が、次式(1)：



(ただし、XはF、ClおよびBrからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；AcはEu、Tb、PrおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり；そしてxは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)で表わされるビスマスオキシハライド蛍光体であることを特徴とする放射線増感スクリーン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なビスマスオキシハライド蛍光体、および該蛍光体を用いる放射線増感スクリーンに関するものである。

【0002】

【従来の技術】放射線増感スクリーンは、単に増感スクリーンあるいは増感紙とも呼ばれ、医療診断を目的とするX線撮影等の医療用放射線撮影、物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影などの種々の分野における放射線撮影において、撮影系の感度を向上させるために、放射線写真フィルム(たとえば、X線写真フィルム)の片面あるいは両面に密着させるように重ね合わせて使用するものである。

【0003】この放射線増感スクリーンは、基本構造として、支持体と、その片面に設けられた蛍光体層とを有する。この蛍光体層の支持体とは反対側の表面(支持体に面していない側の表面)には一般に、プラスチックフィルムなどからなる透明な保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。保護膜は通常、別途形成した薄膜を接着剤を用いて接合することにより蛍光体層上に付設されている。

【0004】蛍光体層は、蛍光体粒子と、該粒子を分散状態で含有支持する結合剤とからなるものであり、この蛍光体粒子は、X線などの放射線によって励起された時に高輝度の発光を示す性質を有するものである。従って、被写体を通過した放射線の量に応じて蛍光体は高輝度の発光を示し、放射線増感スクリーンの蛍光体層の表面に接するようにして重ね合わされて置かれた放射線写真フィルムは、この発光によっても感光するため、比較

的少ない放射線量で放射線フィルムの充分な感光を達成することができる。そして、放射線フィルム上には被写体の放射線像が形成される。

【0005】放射線写真撮影に用いられる放射線増感スクリーンは、一般に被写体、特に人体の被曝線量をできる限り低減させるために、第一に感度が少しでも高いことが望まれる。また、得られる画像は、鮮鋭度、粒状性などなどの画質が高いものであることが望まれる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特に放射線増感スクリーンに用いる蛍光体として有用な新規な蛍光体を提供することを目的とする。本発明はまた、特に感度の優れた放射線増感スクリーンを提供することも、その目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】次式(1)：



(ただし、XはF、ClおよびBrからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；AcはEu、Tb、PrおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり；そしてxは $0 < x \leq 0.2$ (好ましくは、 $\leq 0.001 \leq y \leq 0.1$ 、さらに好ましくは $0.002 \leq y \leq 0.05$)の範囲の数値である)で表わされるビスマスオキシハライド蛍光体。

【0008】支持体と、その片面に設けられた蛍光体層とを含む放射線増感スクリーンであって、蛍光体層に含まれる蛍光体が、上記(1)式で表わされるビスマスオキシハライド蛍光体であることを特徴とする放射線増感スクリーン。

【0009】本発明の新規なビスマスオキシハライド蛍光体は、たとえば、次に記載するような製造法により製造することができる。

【0010】まず、蛍光体原料として、

1) Bi_2O_3 (ただし、場合によっては、 Bi_2O_3 の代わりに、例えばシュウ酸塩、炭酸塩等の高温で容易に酸化ビスマス(Bi_2O_3)に変わりうるビスマス化合物を用いてもよい)

2) F、ClおよびBrのうちの少なくとも一種のハロゲンを供与する少なくとも一種のハロゲン供与剤、および

3) Eu、Tb、PrおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素の化合物(ハロゲン化合物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩など)が用いられる。

【0011】上記2)のハロゲン供与剤としては、例えばハロゲン化アンモニウム(NH_4X)、水溶液あるいは気体状態のハロゲン化水素(HX)、そしてハロゲン化ビスマス(BiX_3)を挙げることができる(ただし、上記各化学式中のXはF、ClあるいはBrである)。なお、ハロゲン供与剤として上記ハロゲン化ビスマスが用いられる場合には、このハロゲン供与剤は得ら

れる蛍光体の母体を構成するハロゲンを供与すると同時に、同じく蛍光体の母体を構成するビスマスの一部あるいは全部をも供与する。

【0012】まず最初に、上記1)～3)の蛍光体原料を所定量用いて蛍光体原料混合物を調製する。3)の希土類元素化合物は、前記の式(Ⅰ)に対応する化学量論量で用いられる。すなわち、1)の酸化ビスマス(Bi_2O_3) 0.5モル(すなわち、ビスマス1モル)に対して希土類元素が y モルとなるように混合する。混合には各種ミキサー、V型ブレンダー、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機が用いられる。

【0013】次に、このようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルるつば、石英るつばなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。なお、焼成に先だって、予めその焼成よりも低い温度で蛍光体原料混合物に熱処理を加え、 BiOx 結晶を形成しておいてもよい。焼成温度は500～1000℃が適当であり、好ましくは600～800℃である。焼成時間は、上記蛍光体原料混合物あるいはその熱処理物の耐熱性容器への充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には0.5～20時間が適当であり、好ましくは1～5時間である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還元性雰囲気；あるいは窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気などの中性雰囲気が利用される。

【0014】なお、上記の焼成条件で一度焼成を行なったのち、その焼成物を電気炉から取り出して放冷後粉碎し、その後その焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ再焼成を行なってもよい。再焼成における焼成雰囲気としては、上記と同様に弱還元性雰囲気あるいは中性雰囲気を利用することができる。焼成処理によって得られた焼成物は通常粉碎され、これによって粉末状の蛍光体を得られる。なお得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

【0015】以上のようにして、次式(Ⅰ)：



(ただし、XはF、ClおよびBrからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；AcはEu、Tb、PrおよびCeからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり；そして x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)で表わされるビスマスオキシハライド蛍光体を得られる。

【0016】本発明の放射線増感スクリーンは、蛍光体として上記の新規なビスマスオキシハライド蛍光体を用いる点に特徴があり、放射線増感スクリーンの構成は従来公知の構成をとることができる。従って、本発明の放射線増感スクリーンは、たとえば次に述べるような方法

により製造することができる。

【0017】本発明の放射線増感スクリーンの支持体は、公知の放射線増感スクリーンの製造のための材料として知られている各種の材料から任意に選ぶことができる。そのような材料の例としては、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、トリアセテート、ポリカーボネートなどのプラスチック物質のフィルム、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔などの金属シート、通常の紙、バライタ紙、レジンコート紙、二酸化チタンなどの顔料を含有するピグメント紙、ポリビニルアルコールなどをサイジングした紙などを挙げることができる。ただし、放射線増感スクリーンとしての諸特性を考慮した場合、本発明において特に好ましい支持体の材料はプラスチックフィルムである。支持体材料としてのプラスチックフィルムにはカーボンブラックなどの光吸収性物質が練り込まれていてもよく、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質が練り込まれていてもよい。前者は高鮮鋭度タイプの放射線増感スクリーンに適した支持体であり、後者は高感度タイプの放射線増感スクリーンに適した支持体である。

【0018】公知の放射線増感スクリーンにおいて、支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線増感スクリーンとしての感度もしくは画質を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層を設けることも行なわれている。また物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影に用いる放射線増感スクリーンにおいては、蛍光体層が設けられる側の支持体表面に、散乱放射線の除去などを目的として、鉛箔、鉛合金箔、錫箔などの金属箔を設けることも行なわれている。本発明において用いられる支持体についても、これらの各種の層を任意に設けることができる。

【0019】さらに、特開昭58-182599号公報に記載されているように、鮮鋭度を向上させるために、支持体の蛍光体層が設けられる側の表面(支持体のその側の表面に接着性付与層、光反射層、光吸収層あるいは金属箔などが設けられている場合には、その表面)には微小の凹凸が設けられていてもよい。

【0020】この支持体の上には、蛍光体層が形成される。蛍光体層は、蛍光体粒子を分散状態で含有支持する結合剤からなる層であり、本発明の放射線増感スクリーンにおいては、前記の(Ⅰ)式で表わされるビスマスオキシハライド蛍光体を用いられる。ただし、所望により、他の公知の蛍光体と混合使用してもよい。蛍光体層の結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサッカライド、またはアラビアガムのよう

な天然高分子物質；およびポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリアルキル（メタ）アクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができる。このような結合剤のなかで特に好ましいものは、ニトロセルロース、線状ポリエステル、ポリアルキル（メタ）アクリレート、ニトロセルロースと線状

ポリエステルとの混合物、およびニトロセルロースとポリアルキル（メタ）アクリレートとの混合物である。

【0021】蛍光体層は、次のような方法により支持体上に形成することができる。まず、上記蛍光体と結合剤とを適当な溶剤に加え、これを十分に混合して結合剤溶液中に蛍光体粒子が均一に分散した塗布液を調製する。塗布液調製用の溶剤の例としては、メタノール、エタノール、*n* プロパノール、*n* ブタノールなどの低級アルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライドなどの塩素原子含有炭化水素；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル；ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル；そして、それらの混合物を挙げることができる。塗布液における結合剤と蛍光体との混合比は、目的とする放射線増感スクリーンの特性、蛍光体の種類などによって異なるが、一般には結合剤と蛍光体との混合比は、1：1乃至1：100（重量比）の範囲から選ばれ、そして特に1：8乃至1：40（重量比）の範囲から選ぶのが好ましい。

【0022】なお、塗布液には、該塗布液中における蛍光体粒子の分散性を向上させるための分散剤、また、形成後の蛍光体層における結合剤と蛍光体粒子との間の結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、ステアリン酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。可塑剤の例としては、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸ジフェニルなどの燐酸エステル；フタル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチルなどのフタル酸エステル；グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチルなどのグリコール酸エステル；そして、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエステルなどのポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステルなどを挙げることができる。

【0023】上記のようにして調製された蛍光体と結合剤を含有する塗布液を支持体の表面に均一に塗布するこ

とにより塗布液の塗膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえば、ドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーターなどを用いることにより行なうことができる。

【0024】ついで、形成された塗膜を徐々に加熱することにより乾燥して、支持体上への蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の層厚は、目的とする放射線増感スクリーンの特性、蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などによって異なるが、通常は10 μ m乃至1mmとする。ただし、この層厚は20乃至500 μ mとするのが好ましい。

【0025】蛍光体層の支持体に接する側とは反対側の表面には、蛍光体層を物理的および化学的に保護する目的で保護膜が設けられてもよい。透明保護膜は、例えば、酢酸セルロース、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体；あるいはポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマーなどの合成高分子物質のような透明な高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層の表面に塗布する方法により形成することができる。あるいはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、塩化ビニリデン、ポリアミドなどから予め形成した透明な薄膜を蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて接着するなどの方法によっても形成することができる。透明保護膜の膜厚は約1乃至30 μ mとするのが望ましい。

【0026】保護膜は着色剤で着色してもよく、その場合には、上記溶液中に着色剤を各種の濃度で分散含有させた複数種の溶液を用意した後、これらの溶液を用いて支持体上に塗布あるいは噴霧乾燥することにより着色保護膜を設けることができる。あるいは、光透過率の異なる各種の着色剤をそれぞれ分散含有する複数種の溶液を用意してもよい。あるいはまた、公知の印刷法により着色剤で染色された着色薄膜を予め用意してもよい。着色の程度は連続的に異なってもよいし、あるいは段階的に異なってもよい。

【0027】

【実施例】

〔実施例1〕BiOF：0.01Pr³⁺の製造

酸化ビスマス（Bi₂O₃）46.6g、弗化ビスマス（BiF₃）26.6g、および弗化プラセオジム（PrF₃）0.594gを乾式混合した。次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナるつばに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、窒素雰囲気中にて700℃の温度3時間かけて行なった。焼成が完了したのち焼成物を炉外に取り出して冷却し、ほぐした後、メタノールで洗浄した。このようにして、粉末状のプラセオジム賦活ビスマスオキシフルオリド蛍光体（BiOF：0.01Pr³⁺）を得た。

【0028】〔実施例2〕BiOF：0.01Eu³⁺の

製造

実施例1において、弗化プラセオジムの代わりに弗化ユーロピウム(EuF_3) 0.627gを用いた以外は同様にして、粉末状のユーロピウム賦活ビスマスオキシフルオライド蛍光体($\text{BiOF} : 0.01\text{Eu}^{3+}$)を得た。

【0029】[実施例3] $\text{BiOF} : 0.01\text{Tb}^{3+}$ の製造

実施例1において、弗化プラセオジムの代わりに弗化テルビウム(TbF_3) 0.648gを用いた以外は同様にして、粉末状のテルビウム賦活ビスマスオキシフルオライド蛍光体($\text{BiOF} : 0.01\text{Tb}^{3+}$)を得た。

【0030】[実施例4] $\text{BiOF} : 0.01\text{Ce}^{3+}$ の製造

実施例1において、弗化プラセオジムの代わりに弗化セリウム(CeF_3) 0.591gを用いた以外は同様にして、粉末状のセリウム賦活ビスマスオキシフルオライド蛍光体($\text{BiOF} : 0.01\text{Ce}^{3+}$)を得た。

【0031】[実施例5] $\text{BiOCl} : 0.01\text{Pr}^{3+}$ の製造

酸化ビスマス(Bi_2O_3) 46.6g、塩化ビスマス(BiCl_3) 31.5g、および塩化プラセオジム(PrCl_3) 0.742gを乾式混合した。次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナるつぽに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、窒素雰囲気中にて700℃の温度3時間かけて行なった。焼成が完了したのち焼成物を炉外に取り出して冷却し、ほぐした後、メタノールで洗浄した。このようにして、粉末状のプラセオジム賦活ビスマスオキシクロライド蛍光体($\text{BiOCl} : 0.01\text{Pr}^{3+}$)を得た。

【0032】[実施例6] $\text{BiOCl} : 0.01\text{Eu}^{3+}$ の製造

実施例5において、弗化プラセオジムの代わりに弗化ユーロピウム(EuCl_3) 0.775gを用いた以外は同様にして、粉末状のユーロピウム賦活ビスマスオキシクロライド蛍光体($\text{BiOCl} : 0.01\text{Eu}^{3+}$)を得た。

【0033】[実施例7] $\text{BiOCl} : 0.01\text{Tb}^{3+}$ の製造

実施例5において、塩化プラセオジムの代わりに塩化テルビウム(TbCl_3) 0.796gを用いた以外は同様にして、粉末状のテルビウム賦活ビスマスオキシクロライド蛍光体($\text{BiOCl} : 0.01\text{Tb}^{3+}$)を得た。

【0034】[実施例8] $\text{BiOCl} : 0.01\text{Ce}^{3+}$ の製造

*実施例5において、塩化プラセオジムの代わりに塩化セリウム(CeCl_3) 0.739gを用いた以外は同様にして、粉末状のセリウム賦活ビスマスオキシクロライド蛍光体($\text{BiOCl} : 0.01\text{Ce}^{3+}$)を得た。

【0035】[実施例9] $\text{BiOBr} : 0.01\text{Pr}^{3+}$ の製造

酸化ビスマス(Bi_2O_3) 46.6g、臭化ビスマス(BiBr_3) 44.9g、および臭化プラセオジム(PrBr_3) 1.14gを乾式混合した。次いで、得られた蛍光体原料混合物をアルミナるつぽに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、窒素雰囲気中にて700℃の温度3時間かけて行なった。焼成が完了したのち焼成物を炉外に取り出して冷却し、ほぐした後、メタノールで洗浄した。このようにして、粉末状のプラセオジム賦活ビスマスオキシブロマイド蛍光体($\text{BiOBr} : 0.01\text{Pr}^{3+}$)を得た。

【0036】[実施例10] $\text{BiOBr} : 0.01\text{Eu}^{3+}$ の製造

実施例9において、臭化プラセオジムの代わりに臭化ユーロピウム(EuBr_3) 1.18gを用いた以外は同様にして、粉末状のユーロピウム賦活ビスマスオキシブロマイド蛍光体($\text{BiOBr} : 0.01\text{Eu}^{3+}$)を得た。

【0037】[実施例11] $\text{BiOBr} : 0.01\text{Tb}^{3+}$ の製造

実施例9において、臭化プラセオジムの代わりに臭化テルビウム(TbBr_3) 1.20gを用いた以外は同様にして、粉末状のテルビウム賦活ビスマスオキシブロマイド蛍光体($\text{BiOBr} : 0.01\text{Tb}^{3+}$)を得た。

【0038】[実施例12] $\text{BiOBr} : 0.01\text{Ce}^{3+}$ の製造

実施例9において、臭化プラセオジムの代わりに臭化セリウム(CeBr_3) 1.14gを用いた以外は同様にして、粉末状のセリウム賦活ビスマスオキシブロマイド蛍光体($\text{BiOBr} : 0.01\text{Ce}^{3+}$)を得た。

【0039】[X線照射時の瞬時発光の発光量の測定] 各実施例で得られた蛍光体粉末に、40Kv_p、30mAの条件でX線を照射し、その瞬時発光の発光量をPMT高圧、-800Vの電流値を測定することにより測定した。測定された瞬時発光の発光量を、プラセオジム賦活ビスマスオキシクロライド蛍光体($\text{BiOCl} : 0.01\text{Pr}^{3+}$)の発光量を100として、相対値で第1表に示す。

【0040】

*
第1表

| | 蛍光体 | 相対発光量 |
|------|------------------------------------|-------|
| 実施例1 | $\text{BiOF} : 0.01\text{Pr}^{3+}$ | 67 |
| 実施例2 | $\text{BiOF} : 0.01\text{Eu}^{3+}$ | 22 |

| 9 | | 10 |
|-------|----------------------------|-----|
| 実施例3 | BiOF:0.01Tb ³⁺ | 17 |
| 実施例4 | BiOF:0.01Ce ³⁺ | 15 |
| 実施例5 | BiOCl:0.01Pr ³⁺ | 100 |
| 実施例6 | BiOCl:0.01Eu ³⁺ | 33 |
| 実施例7 | BiOCl:0.01Tb ³⁺ | 10 |
| 実施例8 | BiOCl:0.01Ce ³⁺ | 8.0 |
| 実施例9 | BiOBr:0.01Pr ³⁺ | 8.8 |
| 実施例10 | BiOBr:0.01Eu ³⁺ | 4.4 |
| 実施例11 | BiOBr:0.01Tb ³⁺ | 5.9 |
| 実施例12 | BiOBr:0.01Ce ³⁺ | 4.5 |

【0041】[ビスマスオキシハライド蛍光体の発光スペクトル] 本発明のビスマスオキシハライド蛍光体がX線照射を受けた時に示す発光スペクトルの例を添付の図1～図5に示す。なお、図1～図5で示す発光スペクトルはそれぞれ下記のビスマスオキシハライド蛍光体のものである。

【0042】

図1: 実施例1 (BiOF:0.01Pr³⁺)

図2: 実施例5 (BiOCl:0.01Pr³⁺)

図3: 実施例6 (BiOCl:0.01Eu³⁺)

図4: 実施例7 (BiOCl:0.01Tb³⁺)

図5: 実施例9 (BiOBr:0.01Pr³⁺)

【0043】[実施例13] 放射線増感スクリーンの製造

ガラス板上に水平に置いたポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体、厚み:250μm)の上に、二酸化チタンの微粒子を分散状態で含有する塗布液をドクターブレードを用いて均一に塗布したのち乾燥して、支持体上に層厚が30μmの光反射層を設けた。

【0044】別に、実施例1で粉末状のプラセオジム賦活ビスマスオキシフルオライド蛍光体(BiOF:0.01Pr³⁺)と線状ポリエステル樹脂との混合物にメチルエチルケトンを添加し、さらに硝化度11.5%のエトセルロースを添加して蛍光体粒子を分散状態で含有する分散液を調製した。この分散液に磷酸トリクレジル、n-ブタノールおよびメチルエチルケトンを添加したのち、プロペラミキサーを用いて充分に攪拌混合して*

* 蛍光体粒子が均一に分散し、結合剤と蛍光体との混合比が1:20(重量比)かつ粘度が25~35PS(25℃)の塗布液を調製した。

【0045】次いで、光反射層を上にしてガラス板上に水平に置いた支持体の上に塗布液をドクターブレードを用いて均一に塗布した。そして塗布後に、塗膜が形成された支持体を乾燥器内に入れ、この乾燥器の内部の温度を25℃から100℃に徐々に上昇させて塗膜の乾燥を行なった。このようにして、光反射層上に層厚200μmの蛍光体層を形成した。次に、接着剤層付きポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み:10μm)を蛍光体層の上に接着することにより透明保護膜を形成し、支持体、光反射層、蛍光体層および透明保護膜から構成された放射線増感スクリーンを製造した。

【0046】

【発明の効果】 本発明のビスマスオキシハライド蛍光体は従来知られていない新規な蛍光体であって、X線などの放射線を良く吸収し、また放射線の照射により近紫外領域あるいは可視領域に発光を示すため、放射線増感スクリーン用の蛍光体として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 BiOF:0.01Pr³⁺の発光スペクトル

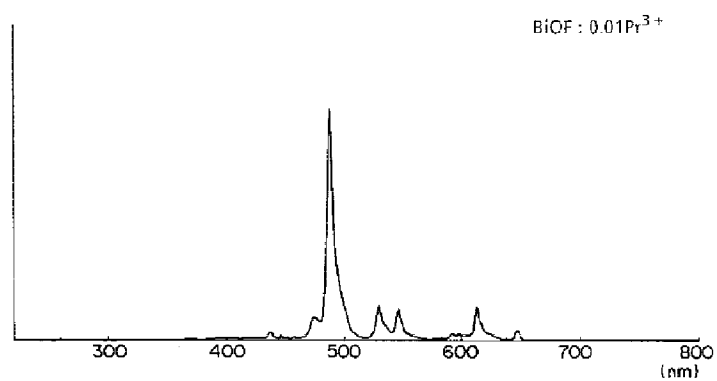
【図2】 BiOCl:0.01Pr³⁺の発光スペクトル

【図3】 BiOCl:0.01Eu³⁺の発光スペクトル

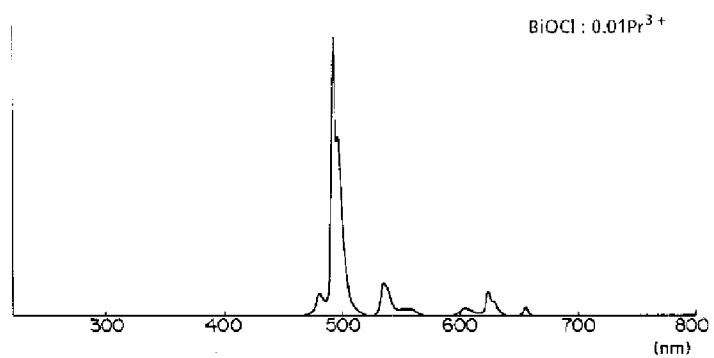
【図4】 BiOCl:0.01Tb³⁺の発光スペクトル

【図5】 BiOBr:0.01Pr³⁺の発光スペクトル

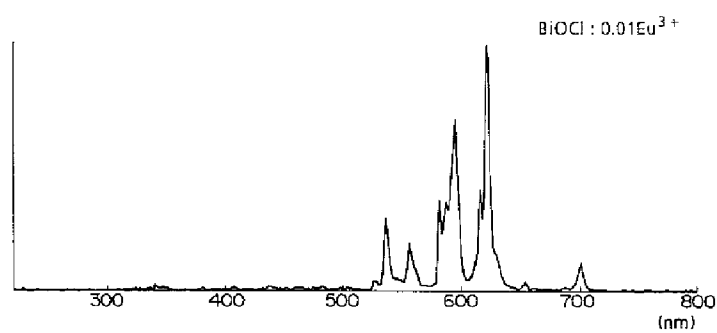
【図1】



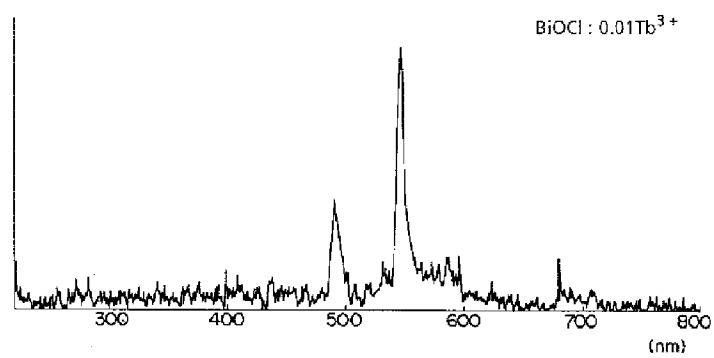
【図2】



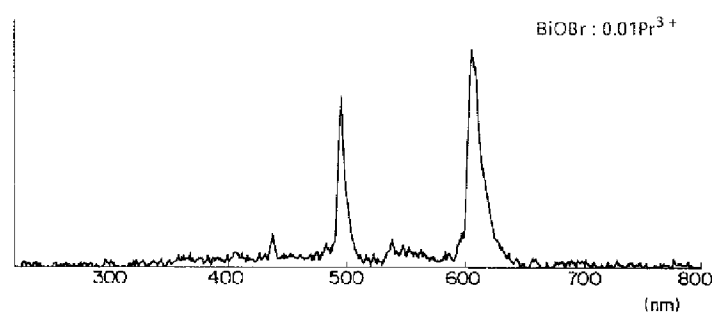
【図3】



【図4】



【図5】



DERWENT-ACC-NO: 1994-189197
DERWENT-WEEK: 199423
COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New bismuth oxyhalide fluorescent substance of high sensitivity to radiation comprises laminate of base material and fluorescent layer

INVENTOR: UMEMOTO C

PATENT-ASSIGNEE:

| ASSIGNEE | CODE |
|------------------------|------|
| FUJI PHOTO FILM CO LTD | FUJF |

PRIORITY-DATA: 1992JP-301887 (October 14, 1992)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|-----------------|----------|----------|
| <u>JP</u> | May 10, | JA |
| <u>06128564</u> | 1994 | |
| <u>A</u> | | |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DATE | APPL-NO | DESCRIPTOR |
|--------------|------------------|---------------|------------|
| JP 06128564A | October 14, 1992 | 1992JP-301887 | |

INT-CL-CURRENT:

| TYPE | IPC | DATE |
|-------------------------|-----|----------|
| CIPP <u>C09 K 11/74</u> | | 20060101 |
| CIPS <u>G21 K 4/00</u> | | 20060101 |

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06128564 A
BASIC-ABSTRACT:

Bismuth oxyhalide fluorescent substance of formula BiOX:yAc (I) is new.

Radiation intensifying screen comprises a base material and a fluorescent layer contg. the Bis oxyhalide fluorescent substance, laminated on one side of the base (X is at least one halogen of F, Cl and Br; Ac is at least one rare earth element of Eu, Tb, Pr and Ce; y is 0-0.2).

Bis oxyhalide fluorescent substance is pref. obtd. by (1) mixing Bi2O3 (A), a halogen donor (B) which can donate at least one of F, Cl, and Br, e.g. NH4X, HX or BiX3, and a cpd. (C) of at least one of Eu, Tb, Pr and Ce by a mixer and (2) baking the mixt. filled in a heat resistant container, at 600-800 deg.C for 1-5 hours in the electric furnace.

USE/ADVANTAGE - High sensitivity to the radiation and emits light of the visible region and the near UV region.

ABSTRACTED-PUB-N0: JP 06128564 A
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: NEW BISMUTH OXYHALIDE FLUORESCENT SUBSTANCE HIGH SENSITIVE RADIATE
COMPRISE LAMINATE BASE MATERIAL LAYER

ADDL-INDEXING-TERMS:
RADIATION INTENSIFYING SCREEN

DERWENT-CLASS: G06 K08 L03 V05 X26

CPI-CODES: G06-A09; K08-X; L03-C02B;

EPI-CODES: V05-M01A;

SECONDARY-ACC-N0:
CPI Secondary Accession Numbers: 1994-086572
Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1994-148945